

УДК 536.6:539.2:544.015.4:544.2:54-14/-16:544.351-145.83:548.3/5:548.33/73

## КРИСТАЛЛЫ ФЕНИЛЕН-ОКСАЗОЛЬНОГО ОЛИГОМЕРА С ЦЕНТРАЛЬНЫМ БЕНЗОТИАДИАЗОЛЬНЫМ ФРАГМЕНТОМ

© 2020 г. В. А. Постников<sup>а, \*</sup>, А. А. Кулишов<sup>а, \*\*</sup>, М. С. Ляникова<sup>а</sup>,  
В. В. Гребенев<sup>а</sup>, М. С. Скоротецкий<sup>б</sup>, О. В. Борщев<sup>б</sup>, С. А. Пономаренко<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия

<sup>б</sup>Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва, 117393 Россия

\*e-mail: postva@yandex.ru

\*\*e-mail: adakyla1255@gmail.com

Поступила в редакцию 14.11.2019 г.

После доработки 25.12.2019 г.

Принята к публикации 27.12.2019 г.

Представлены результаты исследований роста из растворов органических кристаллов нового  $\pi$ -сопряженного линейного олигомера  $(\text{Hex-O-Ph})_2\text{-BTD}$ , состоящего из бензотиадиазольного (BTD), фенильных (Ph) и оксазольных (O) фрагментов и *n*-гексильных концевых заместителей. Хорошо растворимые при 20°C в *n*-гексане (1.7 г/л) и ацетоне (1.9 г/л) кристаллы  $(\text{Hex-O-Ph})_2\text{-BTD}$  формируются в виде тонких пленок или пластинок длиной до 8 мм и толщиной около 10 мкм на межфазной границе жидкость–воздух в течение пяти суток. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлен полиморфизм и определены параметры плавления нового соединения. Методом рентгеновской дифракции проанализирована структура монокристаллической пленки. Установлено, что кристаллическая структура  $(\text{Hex-O-Ph})_2\text{-BTD}$  сформирована из плотноупакованных слоев толщиной  $d_{001} = 2.39$  нм в ориентации (001).

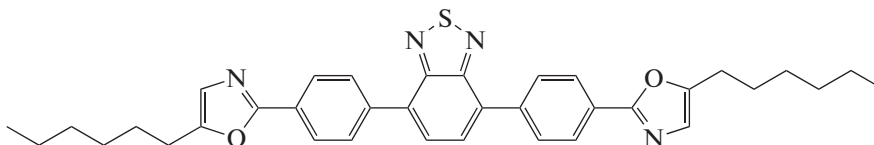
**Ключевые слова:** линейный  $\pi$ -сопряженный олигомер, рост кристаллов, раствор, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгеноструктурный анализ.

**DOI:** 10.31857/S1028096020060187

### ВВЕДЕНИЕ

Линейные  $\pi$ -сопряженные олигомеры представляют большой интерес для органической оптоэлектроники, поскольку на их основе можно сформировать качественные монокристаллические структуры с помощью различных ростовых методик [1–5]. Олигомеры, содержащие в структуре сопряженного ядра центральный бензотиадиазольный фрагмент, принадлежат новому и малоизученному семейству органических полупроводников, характеризующихся большим сечением поглощения, малой шириной запрещенной зоны и высоким внешним квантовым выходом фотолюминесценции [6]. Недавно были представлены результаты исследований роста, структуры и

люминесцентных свойств кристаллов тиофен-фениленового олигомера с центральным бензотиадиазольным фрагментом [7]. В [8] был изучен рост из растворов кристаллов линейных олигомеров с единым сопряженным ядром, состоящим из групп фенила (Ph), оксазола (O) и бензотиадиазола (BTD), и с различными концевыми заместителями. В настоящей работе исследован рост из раствора кристаллов нового фенил-оксазольного олигомера с центральным бензотиадиазольным фрагментом в структуре сопряженного ядра и с концевыми *n*-гексильными заместителями (Hex): 4,7-бис[4-(5-гексил-1,3-оксазол-2-ил)фенил]-2,1,3-бензотиадиазол ( $(\text{Hex-O-Ph})_2\text{-BTD}$ ):



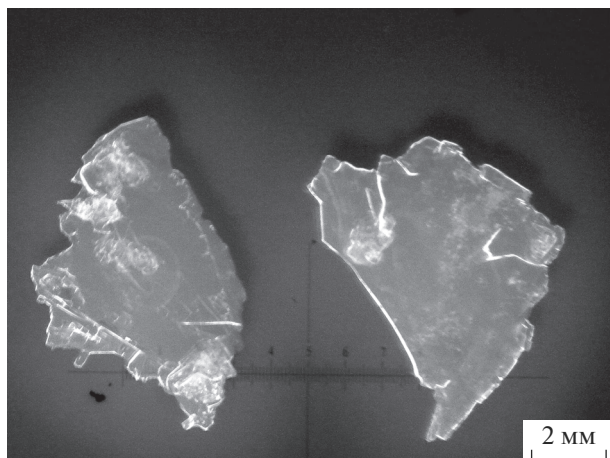


Рис. 1. Кристаллы  $(\text{Hex-O-Ph})_2\text{-BTD}$  под ультрафиолетовым светом.

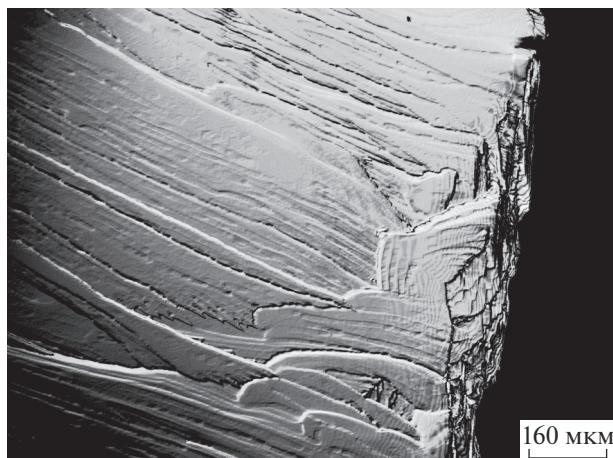


Рис. 2. Конфокальное микроизображение краевого участка поверхности кристалла  $(\text{Hex-O-Ph})_2\text{-BTD}$ .

Данное вещество является изомером ранее исследованного олигомера  $(\text{Hex-Ph-O})_2\text{-BTD}$  [8], отличающееся от последнего взаимным расположением групп фенила и оксазола относительно центрального бензотиадиазольного фрагмента. Наличие концевых *n*-гексильных групп в структуре молекулы  $(\text{Hex-O-Ph})_2\text{-BTD}$  значительно повышает растворимость, что способствует улучшению характеристик роста кристаллов из растворов [9–12].

## ЭКСПЕРИМЕНТ, РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Растворимость и рост кристаллов*

Для проведения экспериментов по росту кристаллов предварительно была определена растворимость олигомера в *n*-гексане (ОСЧ) и ацетоне (ОСЧ) путем взвешивания сухого кристаллического осадка после полного выпаривания насыщенного раствора на аналитических весах AUW-220D (Shimadzu) (I класс точности по ГОСТ 24104). Растворимость вещества при 20°C в ацетоне оказалась несколько выше, чем в *n*-гексане: соответственно, 1.9 и 1.7 г/л.

Кристаллы  $(\text{Hex-O-Ph})_2\text{-BTD}$  были выращены из раствора ацетона в условиях медленного изотермического испарения растворителя при 20°C. Раствор вещества с начальной концентрацией 1.3 г/л подготавливали в стеклянном флаконе объемом 20 мл с помощью ультразвуковой ванны ПСБ-2835-05 до полного исчезновения осадка. После охлаждения до комнатной температуры раствор фильтровали с использованием одноразового политетрафторэтиленового фильтра с порами диаметром 0.45 мкм и заливали в чистый

стеклянный флакон объемом 20 мл. Горлышко флакона плотно закрывали пищевой фольгой, в которой для медленного испарения проделывали небольшое отверстие ( $d \sim 1$  мм), после чего раствор далее выдерживали в термостате. Крупные пластинчатые кристаллы длиной до 8 мм (рис. 1) были выращены в течение пяти суток. Кристаллические пленки плавали на поверхности жидкости, а при встряхивании флакона оседали на дно. Морфология кристаллов и их толщина была исследована с помощью конфокального микроскопа Olympus LEXT OLS 3100. Толщина крупных кристаллических пленок  $(\text{Hex-O-Ph})_2\text{-BTD}$  составляла около 13 мкм. Поверхность кристаллов неоднородная, имеет множество наростов, трещин и макроступеней роста, которые формируют общую текстурную картину (рис. 2).

### *Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ*

Тепловые свойства кристаллов  $(\text{Hex-O-Ph})_2\text{-BTD}$  исследовали в диапазоне температур 20–150°C методом синхронного термического анализа. Одновременно измеряли тепловой поток методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и потерю массы методом термогравиметрического анализа на термоаналитическом комплексе STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH). Эксперименты проводили на образцах поликристаллических порошков в потоке сухого азота при скорости нагревания и охлаждения 2 град/мин. На рис. 3 приведены кривые ДСК исследуемого вещества. Перед плавлением при  $T_{\text{tr}} = 81^\circ\text{C}$  стабильно появляется эндотермический пик, соответствующий полиморфному превращению с тепловым эффектом  $\Delta H_{\text{tr}} = 11.0$  Дж/г. На правом

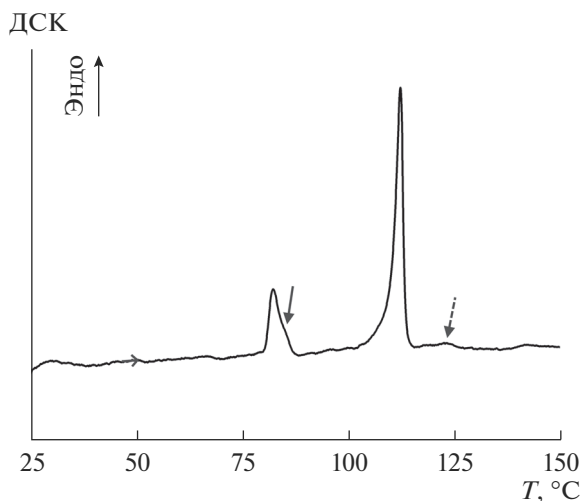


Рис. 3. Кривая ДСК кристаллов  $(\text{Hex-O-Ph})_2\text{-BTD}$ .

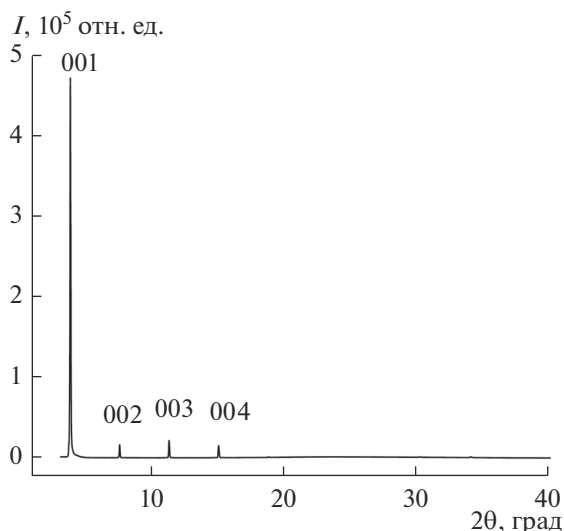


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма монокристаллической пластинки  $(\text{Hex-O-Ph})_2\text{-BTD}$ .

склоне пика наблюдается особенность в виде перегиба (отмечена сплошной стрелкой), что может соответствовать второму полиморфному переходу, пик которого не разрешается при данной скорости нагрева. Наибольший пик при  $T_m = 110.8^\circ\text{C}$  соответствует плавлению вещества с теплотой  $\Delta H_m = 40.5$  Дж/г. После плавления при  $T_1 = 121.0^\circ\text{C}$  едва определяется маленький пик (отмечен пунктирной стрелкой), который, вероятно, характеризует мезоморфный фазовый переход в расплаве с оценочным значением удельной энтальпии  $\Delta H_1 \approx 0.75$  Дж/г. Потеря массы исследуемого вещества на испарение в диапазоне температур термоциклирования менее 1%.

### Рентгеновская дифрактометрия

Структурный анализ монокристаллической пластины  $(\text{Hex-O-Ph})_2\text{-BTD}$  был проведен на порошковом рентгеновском дифрактометре Mini-flex 600 (Rigaku, Япония). Излучение  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.54178$  Å. Скорость записи 2 град/мин. Дифрактограмма монокристалла приведена на рис. 4. Она представляет собой набор узких пиков, положение которых кратно углам  $2\theta \approx 3.73^\circ$ , соответствующим отражению от плоскостей (00l). Основываясь на представлениях об упаковке молекул линейных олигомеров в кристаллах [4, 5, 7, 11, 13], можно заключить, что кристаллическая структура  $(\text{Hex-O-Ph})_2\text{-BTD}$  представляет собой стопку эквивалентных монослоев с ориентацией (001), вдоль которых упаковка молекул максимально плотная. Расчет межплоскостного расстояния по уравнению Вульфа–Брэгга для первого максимума дает толщину мономолекулярных слоев  $d_{001} = 2.39$  нм. Оценка суммы проекций длин связей на ось молекулы (в предположении строго линейной конформации) [14] дает ее приблизительную длину  $l_m \approx 3.6$  нм, откуда следует, что молекулы значительно наклонены по отношению к плоскости мономолекулярного слоя (001). Угол наклона молекул  $(\text{Hex-O-Ph})_2\text{-BTD}$  относительно нормали к плоскости слоя (001) можно приблизительно определить как  $\chi \sim \arccos(d_{001}/l_m) \approx 48^\circ$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования выявили сравнительно высокие ростовые характеристики нового линейного фенил-оксазольного олигомера с центральным бензотиадиазольным фрагментом, который, в отличие от ранее исследованных молекул с центральным бензотиадиазольным фрагментом [7, 8], кристаллизуется в форме обширных пленок или пластинок, а не игл. Хорошая растворимость, выраженная 2D-анизотропия роста монокристаллов  $(\text{Hex-O-Ph})_2\text{-BTD}$ , а также наличие концевых алкильных заместителей являются благоприятными факторами для технологии формирования ультратонких (несколько монослоев) монокристаллических пленок из растворов на подложке при разработке оптоэлектронных устройств с планарной геометрией (полевых и светоизлучающих транзисторов) [15, 16].

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-33-20050) с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Минобрнауки РФ (проект RFMEF162119X0035) и ЦКП “Центр исследования полимеров” ИСПМ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Laudise R.A., Kloc Ch., Simpkins P.G., Siegrist T. // *J. Cryst. Growth*. 1998. V. 187. P. 449. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00034-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00034-7)
- Yamao T., Miki T., Akagami H. et al. // *Chem. Mater.* 2007. V. 19. P. 3748. <https://doi.org/10.1021/cm071051z>
- Inada Y., Yamao T., Inada M. et al. // *Synthetic Metals*. 2011. V. 161. P. 1869. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.06.026>
- Postnikov V.A., Odarchenko Y.I., Iovlev A.V. et al. // *Cryst. Growth Design*. 2014. V. 14. P. 1726. <https://doi.org/10.1021/cg401876a>
- Postnikov V.A., Sorokina N.I., Алексеева О.А. и др. // *Кристаллография*. 2018. Т. 63. № 1. С. 152. <https://doi.org/10.7868/S0023476118010150>
- Skorotetcky M.S., Krivtsova E.D., Borshchev O.V. et al. // *Dyes and Pigments*. 2018. V. 155. P. 284. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.03.043>
- Postnikov V.A., Sorokina N.I., Kulishov A.A. et al. // *Acta Crystallogr. B* 2019. V. 75. P. 1076. <https://doi.org/10.1107/S2052520619012484>
- Кулишов А.А., Постников В.А., Лясникова М.С. и др. // *ФТТ*. 2019. Т. 61. Вып. 12. С. 2426. <https://doi.org/10.21883/FTT.2019.12.48599.25ks>
- Hirase R., Ishihara M., Katagiri T. et al. // *Organic Electronics*. 2014. V. 15. P. 1481. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.04.010>
- Kazantsev M.S., Konstantinov V.G., Dominskiy D.I. et al. // *Synthetic Metals*. 2017. V. 232. P. 60. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.07.019>
- Постников В.А., Сорокина Н.И., Алексеева О.А. и др. // *Кристаллография*. 2018. Т. 63. № 5. С. 801. <https://doi.org/10.1134/S0023476118050247>
- Постников В.А., Лясникова М.С., Кулишов А.А. и др. // *Ж. физ. химии*. 2019. Т. 93. № 9. С. 1362. <https://doi.org/10.1134/S0044453719090188>
- Постников В.А., Лясникова М.С., Кулишов А.А. и др. // *ФТТ*. 2019. Т. 61. Вып. 12. С. 2322. <https://doi.org/10.21883/FTT.2019.12.48544.42ks>
- Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
- Vladimirov I., Kellermeier M., Gefner T. et al. // *Nano Lett.* 2018. V. 18. P. 9. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b03789>
- Bruevich V.V., Glushkova A.V., Poimanova O.Yu. et al. // *Appl. Mater. Interfaces*. 2019. V. 11. P. 6315. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b20700>

## Crystals of Phenylene-Oxazole Oligomer with a Central Benzothiadiazole Fragment

V. A. Postnikov<sup>1, \*</sup>, A. A. Kulishov<sup>1, \*\*</sup>, M. S. Lyasnikova<sup>1</sup>, V. V. Grebenev<sup>1</sup>, M. S. Skorotetcky<sup>2</sup>, O. V. Borshchev<sup>2</sup>, S. A. Ponomarenko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Research Center "Crystallography and Photonics", Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia*

<sup>2</sup>*Institute of Synthetic Polymer Materials, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117393 Russia*

\*e-mail: postva@yandex.ru

\*\*e-mail: adakyla1255@gmail.com

The results of the growth from solutions of organic crystals of a new  $\pi$ -conjugated linear oligomer (Hex-O-Ph)<sub>2</sub>-BTD consisting of benzothiadiazole (BTD), phenyl (Ph) and oxazole (O) units and *n*-hexyl terminal substituents are presented. Well soluble at 20°C in *n*-hexane (1.7 g/L) and acetone (1.9 g/L) (Hex-O-Ph)<sub>2</sub>-BTD crystals are formed in the shape of films or plates up to 8 mm long and about 10  $\mu$ m thick at the liquid–air interface within five days. The polymorphism and the melting parameters of a new compound have been determined by the method of differential scanning calorimetry. The structure of a single-crystal film is analyzed by X-ray diffraction. The crystal structure of (Hex-O-Ph)<sub>2</sub>-BTD is found to be formed from close-packed (001) layers with thickness  $d_{001} = 2.39$  nm.

**Keywords:** linear  $\pi$ -conjugated oligomer, crystal growth, solution, differential scanning calorimetry, X-ray diffraction analysis.